

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-175392

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl. C02F 1/74
B01D 61/44
B01J 3/00
C02F 1/44
C02F 1/469
C02F 11/08
C07B 35/06

(21)Application number : 2002-240409 (71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.2002 (72)Inventor : FUJII TOMONORI
SUZUGAKI HIROSHI
SUZUKI AKIRA
OE TARO

(30)Priority

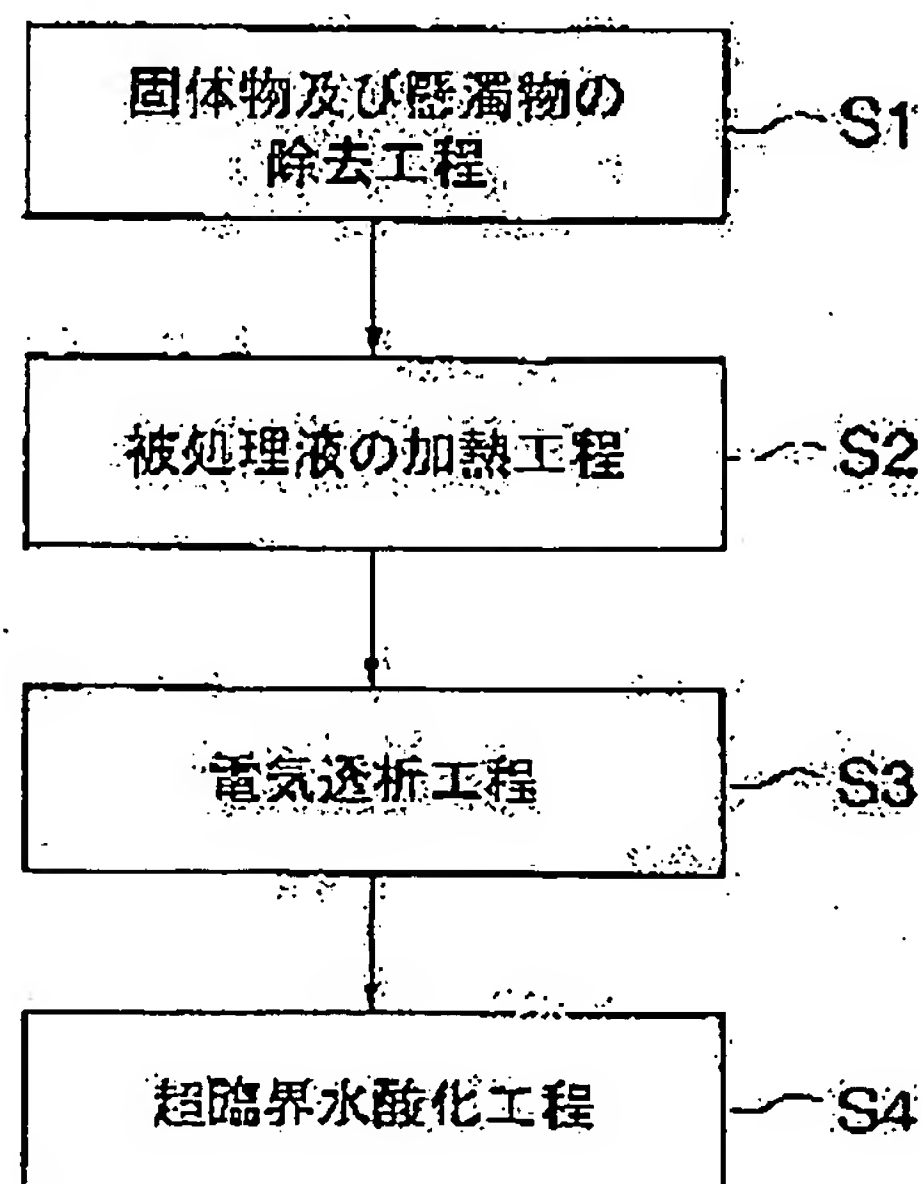
Priority number : 2001301317 Priority date : 28.09.2001 Priority country : JP

(54) METHOD AND SYSTEM FOR HYDROTHERMAL OXIDATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for hydrothermal oxidation for treating liquid containing a highly concentrated ions or salts.

SOLUTION: In the method of hydrothermal oxidation, a to-be-treated liquid is filtered, and solid and suspended matters are removed in a step S1. The treated liquid is heated to a predetermined temperature, e.g. 40° C in order to improve efficiency of electrodialytic treatment in a step S2, and the liquid is subjected to the electrodialysis treatment to reduce as far as possible inorganic ions in the liquid containing organic substances in a step S3. In a step S4, dilute solution of the liquid is subjected to a supercritical-water oxidation treatment of one kind of hydrothermal oxidation treatment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 2 F 1/74	1 0 1	C 0 2 F 1/74	1 0 1 4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/44	5 0 0	B 0 1 D 61/44	5 0 0 4 D 0 5 0
	5 2 0		5 2 0 4 D 0 5 9
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 D 0 6 1
C 0 2 F 1/44		C 0 2 F 1/44	E 4 H 0 0 6
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

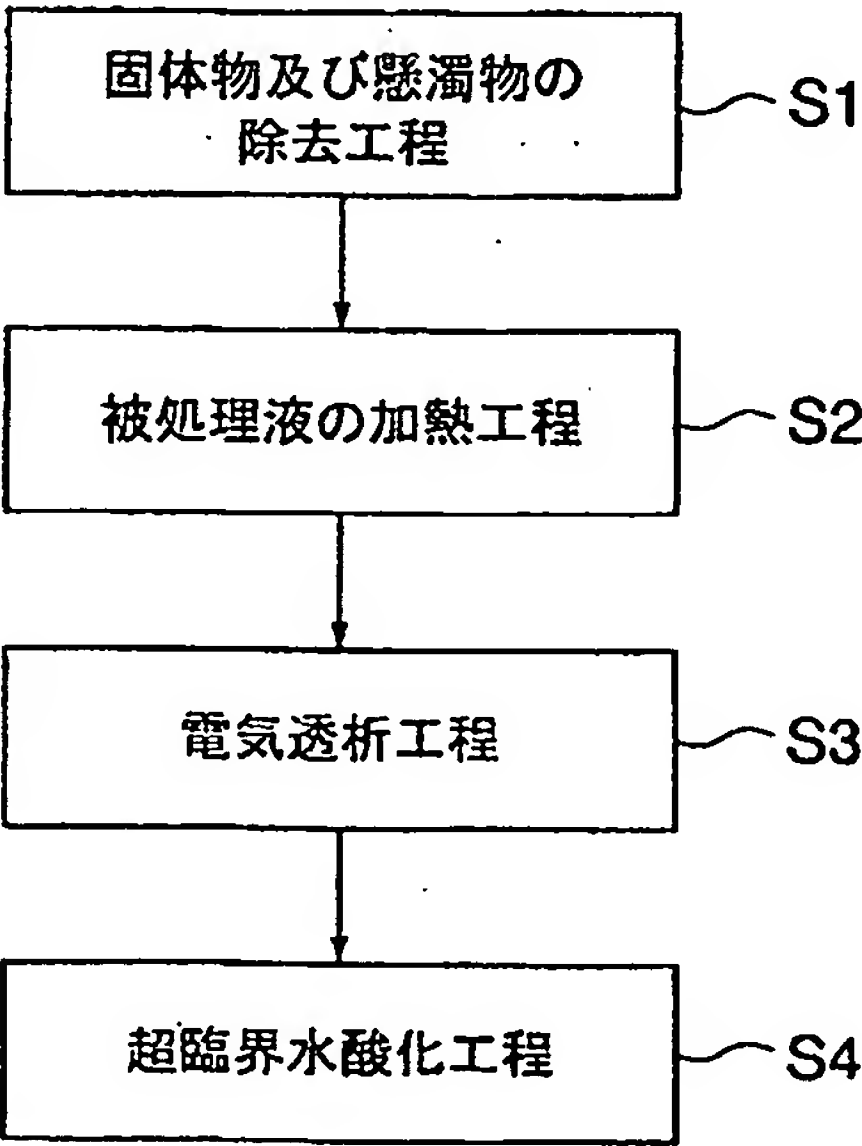
(21)出願番号	特願2002-240409(P2002-240409)	(71)出願人	000004400 オルガノ株式会社 東京都江東区新砂1丁目2番8号
(22)出願日	平成14年8月21日(2002.8.21)	(72)発明者	藤井 智範 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-301317(P2001-301317)	(72)発明者	鈴垣 裕志 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内
(32)優先日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(74)代理人	100095821 弁理士 大澤 斌 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 水熱酸化方法及び水熱酸化システム

(57)【要約】

【課題】 高濃度のイオン又は塩類を含む被処理液を処理する水熱酸化方法を提供する。

【解決手段】 本水熱酸化方法では、先ず、ステップS₁で、被処理液に濾過処理を施して、被処理液中の固体物及び懸濁物を除去する。ステップS₂で、電気透析処理の効率を高めるために被処理液を所定温度、例えば40℃に加熱する。次に、ステップS₃で、電気透析処理を行い、有機物を含有している被処理液中の無機イオンを可及的に低減する。続いて、ステップS₄で、希釈被処理液に水熱酸化処理の一種である超臨界水酸化処理を施す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機イオンおよび有機物を含有する被処理液の水熱酸化方法であって、被処理液に無機イオン分離処理を施して、無機イオンを被処理液から除去すると共に、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製する無機イオン分離工程と、希釈被処理液に水熱酸化処理を施し、有機物を分解する水熱酸化工程とを有することを特徴とする水熱酸化方法。

【請求項 2】 ハロゲン化有機物を含有する被処理液の水熱酸化方法であって、被処理液にアルカリ溶液を注入して加熱処理することにより、前記ハロゲン化有機物からハロゲンを無機イオンとして単離させる工程と、単離した無機イオンを含む被処理液に無機イオン分離処理を施して、無機イオンを被処理液から除去すると共に、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製する無機イオン分離工程と、希釈被処理液に水熱酸化処理を施し、有機物を分解する水熱酸化工程とを有することを特徴とする水熱酸化方法。

【請求項 3】 無機イオン分離工程と水熱酸化工程との間に、希釈被処理液を濃縮して有機物濃度を高める濃縮工程を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水熱酸化方法。

【請求項 4】 無機イオン分離工程では、被処理液中の無機イオンを除去する膜分離処理を施すことを特徴とする請求項 1 から 3 のうちのいずれか 1 項に記載の水熱酸化方法。

【請求項 5】 無機イオン分離工程では、電気透析法による処理を被処理液に施すことにより、無機イオンが移行して、無機イオンの濃度が元の被処理液より高くなった濃縮液を流出させる一方、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製することを特徴とする請求項 1 から 3 のうちのいずれか 1 項に記載の水熱酸化方法。

【請求項 6】 電気透析法による無機イオン分離工程では、更に濃縮液を酸成分とアルカリ成分とに分離し、水熱酸化工程で反応器から流出した処理流体を急冷中和するために、分離したアルカリ成分を処理流体に注入することを特徴とする請求項 5 に記載の水熱酸化方法。

【請求項 7】 電気透析法による無機イオン分離工程の前に、被処理液を加熱する工程を有することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の水熱酸化方法。

【請求項 8】 電気透析法による無機イオン分離工程の前に、被処理液中の固体物及び懸濁物を除去する除去工程を有することを特徴とする請求項 5 から 7 のうちのいずれか 1 項に記載の水熱酸化方法。

【請求項 9】 無機イオンおよび有機物を含有する被処

理液を水熱酸化する水熱酸化システムであって、被処理液に無機イオン分離処理を施して、無機イオンを被処理液から除去すると共に、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製する無機イオン分離装置と、希釈被処理液に水熱酸化処理を施し、有機物を分解する水熱酸化装置とを有することを特徴とする水熱酸化システム。

【請求項 10】 無機イオン分離装置の上流に、被処理液にアルカリ溶液を注入して加熱処理することにより、ハロゲン化有機物からハロゲンを無機イオンとして単離させる脱ハロゲン化装置を有することを特徴とする請求項 9 に記載の水熱酸化システム。

【請求項 11】 無機イオン分離装置と水熱酸化装置との間に、希釈被処理液を濃縮して有機物濃度を高める濃縮装置を有することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の水熱酸化システム。

【請求項 12】 無機イオン分離装置として、被処理液中の無機イオンを分離する膜分離装置を備えることを特徴とする請求項 9 から 11 のうちのいずれか 1 項に記載の水熱酸化システム。

【請求項 13】 無機イオン分離装置として電気透析装置を備え、電気透析法による処理を被処理液に施すことにより、無機イオンが移行して、無機イオンの濃度が元の被処理液より高くなった濃縮液を流出させる一方、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製することを特徴とする請求項 9 から 11 のうちのいずれか 1 項に記載の水熱酸化システム。

【請求項 14】 電気透析装置の上流に、被処理液を加熱する加熱装置を有することを特徴とする請求項 13 に記載の水熱酸化システム。

【請求項 15】 電気透析装置の上流に、被処理液中の固体物及び懸濁物を除去する除去装置を備えていることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の水熱酸化システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機イオンおよび有機物を含有する被処理液の水熱酸化方法、及びそれを実施する水熱酸化システムに関し、更に詳細には、比較的多量の無機イオンを含む被処理液の水熱酸化方法、及び水熱酸化システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】環境に対する認識の高まりと共に、有害な廃棄物を含む廃液、特に有害な難分解性有機物等を含む廃液は、有害物を完全に分解して排出することが求められている。そこで、高温高圧水、例えば温度 180℃ 以上、圧力 1 MPa 以上の熱水を用いる水熱酸化方法、特に超臨界水の高い反応性を利用した、有機物の酸化分解能力の高い超臨界水酸化反応を廃液の処理に適用する

ことが試みられている。超臨界水酸化反応では、従来技術では分解することが難しかった有害な難分解性の有機物、例えば、PCB（ポリ塩素化ビフェニル）、ダイオキシン、有機塩素系溶剤等を酸化分解して、二酸化炭素、窒素、水、無機塩などの無害な生成物に転化することができる。

【0003】超臨界水酸化装置とは、超臨界水の高い反応性を利用して有機物を分解する装置であって、例えば、難分解性の有害な有機物を酸化分解して無害な二酸化炭素と水に転化したり、難分解性の高分子化合物を分解して有用な低分子化合物に転化したりするために、現在、その実用化が盛んに研究されている。超臨界水とは、超臨界状態にある水、即ち、水の臨界点を越えた状態にある水を言い、詳しくは、374.1℃以上の温度で、かつ22.04MPa以上の圧力下にある状態の水を言う。超臨界水は、有機物を溶解する溶解能が高く、有機化合物に多い非極性物質をも完全に溶解することができる一方、逆に、金属、塩等の無機物に対する溶解能は著しく低い。また、超臨界水は、酸素や窒素などの気体と任意の割合で混合して単一相を構成することができる。

【0004】ここで、図8を参照して、PCB、ダイオキシン等のハロゲン化有機物である有機塩素化合物を超臨界水反応処理して酸化分解する超臨界水酸化装置の基本的な構成を説明する。図8は従来の超臨界水酸化装置の構成を示すフローシートである。超臨界水酸化装置10は、有機塩素化合物を含む被処理液を超臨界水の存在下で超臨界水反応により処理する装置であって、図8に示すように、超臨界水反応を行う反応器として、縦型の耐圧密閉型反応器12を備えている。

【0005】また、超臨界水酸化装置10は、反応器12から処理流体を流出させる処理流体系統13として、反応器12の処理流体出口に接続された処理流体管14に、処理流体にアルカリ水溶液を注入して中和急冷する中和急冷器15、処理流体を更に冷却する冷却器16、反応器12内の圧力を制御する圧力制御弁18、及び、処理流体をガス成分と液成分とに気液分離する気液分離器20を、順次、備えている。中和急冷器15は、アルカリ水溶液を処理流体に注入して、反応器12内で超臨界水反応により被処理液中の有機塩素化合物から発生した塩酸等を中和すると共に処理流体を冷却する。

【0006】気液分離器20の上部には、分離したガス成分を流出させるガス流出管22が接続され、下部には分離した液成分を流出させる液流出管24が接続されている。更に、ガス流出管22には、気液分離器20の圧力を制御する背圧弁26が、液流出管24には流出流量を調整して気液分離器20の液面を制御する液面制御弁27が設けてある。

【0007】超臨界水酸化装置10は、超臨界水反応に供する反応物を反応器12に供給する供給系統として、

被処理液ポンプ28と、空気圧縮機30とを備え、被処理液管32を介して有機塩素化合物を含む被処理液を反応器12に送入し、かつ、被処理液管32に接続された空気送入管34を介して酸化剤として空気を被処理液と共に反応器12に送入する。また反応器12内の超臨界水反応を維持するために、被処理液管32に補給水等を加える補給水管38を被処理液管32に接続している。

【0008】超臨界水酸化装置10は、被処理液中の有機塩素化合物をほぼ完全に酸化分解して、処理液中の有機塩素化合物の濃度を基準値以下にすることができる。例えば、超臨界水酸化装置10は、PCBやダイオキシンを処理する場合、処理液のPCB濃度を基準の3μg/リットル以下に、また処理液のダイオキシン濃度を基準の10pgTEQ/リットル以下にすることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、研究所、工場等から排出される廃液には、種々の種類の無機物がイオン又は化合物として大量に含まれていることが多い。しかし、超臨界水酸化装置の反応器内の超臨界水域では、NaCl、Na₂SO₄、CaSO₄、CaCO₃等の塩類の溶解度が極端に低下するため、無機物を高濃度に含有する被処理液、例えば廃液を超臨界水酸化装置で処理すると、反応器の内壁に塩が析出する。その結果、ベッセル式反応器であれば、被処理液の流入ノズル、処理液の流出ノズル等が、またチューブ式反応器であれば、反応管自体が、運転開始早々に閉塞するという問題があった。例えば被処理液中にCaイオンが含有されていた場合、反応器内壁にCaCO₃、CaSO₄等が析出する。これでは、無機イオンを含む廃液等に安定した超臨界水酸化処理を長期間にわたり施すことは難しい。

【0010】そこで、従来から、無機イオンを含む廃棄物、廃液を処理する水熱酸化装置では、無機イオン或いは塩類の除去について種々の試みが成されているものの、満足できる域には未だ到達していない。尚、ここで、水熱酸化装置とは、超臨界水を含む、温度180℃以上、圧力1MPa以上の流体を保持できる反応器内で有機物を酸化分解する装置を意味する。よって、本発明の目的は、高濃度の無機イオン又は塩類を含む被処理液を処理する水熱酸化方法及び水熱酸化システムを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】水熱酸化装置、特に超臨界水酸化装置の反応管或いは反応器のノズル等が閉塞するのは、上述のように、超臨界水の塩の溶解度以上の塩が被処理液中に存在し、又は塩を溶解しているからである。そこで、本発明者は、被処理液中の各塩の濃度を可及的に低減させることが必要であると考え、水熱酸化処理の前処理として予め被処理液に脱塩処理或いは無機イ

オン分離処理を施すことを着想した。本発明者は、無機イオン分離処理として、電気透析法、膜分離法を適用し、種々の実験の末に、本発明を発明するに至った。

【0012】上記目的を達成するために、上述の知見に基づいて、本発明に係る被処理液の水熱酸化方法（以下、第1の発明方法と言う）は、無機イオンおよび有機物を含有する被処理液の水熱酸化方法であって、被処理液に無機イオン分離処理を施して、無機イオンを被処理液から除去すると共に、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製する無機イオン分離工程と、希釈被処理液に水熱酸化処理を施し、有機物を分解する水熱酸化工程とを有することを特徴としている。

【0013】また、本発明に係る別の被処理液の水熱酸化方法（以下、第2の発明方法と言う）は、ハロゲン化有機物を含有する被処理液の水熱酸化方法であって、被処理液にアルカリ溶液を注入して加熱処理することにより、前記ハロゲン化有機物からハロゲンを無機イオンとして単離させる工程と、単離した無機イオンを含む被処理液に無機イオン分離処理を施して、無機イオンを被処理液から除去すると共に、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製する無機イオン分離工程と、希釈被処理液に水熱酸化処理を施し、有機物を分解する水熱酸化工程とを有することを特徴としている。

【0014】第2の発明方法は、被処理液が比較的濃度の濃いPCBのごときハロゲン化有機物を含む廃液であるようなときに、最適である。第1及び第2の発明方法の無機イオン分離工程では、希釈被処理液の無機イオン濃度を可及的に低減する。

【0015】好適には、無機イオン分離工程と超臨界水酸化工程との間に、希釈被処理液を濃縮して有機物濃度を高める濃縮工程を設ける。これにより、有機物濃度が低い被処理液を水熱酸化するときでも、補助燃料を反応器に注入することなく、水熱酸化処理することができる。

【0016】無機イオン分離工程では、被処理液中の無機イオンを除去する膜分離処理を施す。又は、電気透析法による無機イオン分離処理を被処理液に施して、無機イオンを移行させ、無機イオンの濃度が元の被処理液より高い濃縮液を流出させる一方、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が可及的に低減された希釈被処理液を調製する。

【0017】水熱反応工程が超臨界水酸化工程である場合、電気透析法による無機イオン分離工程では、更に濃縮液を酸成分とアルカリ成分とに分離し、超臨界水酸化工程で反応器から流出する処理流体を急冷中和するために、分離したアルカリ成分を処理流体に注入するようにしても良い。ハロゲン化有機物である有機塩素化合物の濃度が高い被処理液を処理する際に有効である。また、

電気透析法による無機イオン分離工程の前に、被処理液を加熱する工程を設けることにより、電気透析処理の効率が向上し、処理時間を短縮し、所要電気を低減することができる。また、電気透析法による無機イオン分離工程の前に、被処理液中の固体物及び懸濁物を除去する除去工程を設けることにより、電気透析装置のイオン交換膜の早期の目詰まりを防止することができる。

【0018】電気透析法とは、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜との間に被処理液を送液し、陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜のそれぞれの外側に設けてある電極に通電して電界を形成することにより、被処理液中の無機イオンを移動させて、無機イオン濃度の高い濃縮液と、無機イオン濃度が低く、有機物が残留している希釈被処理液とに被処理液を分離する技術であって、被処理液の前処理として優先的に無機物を除去することができる。その際、希釈被処理液側には、水熱酸化の処理対象となる有機物等が残る。なお、低分子量の有機酸等は、濃縮液側に移行する可能性があるものの、イオン交換膜を通過するような低分子量の有機物は、超臨界水酸化の対象とするような有害物ではない。

【0019】本発明方法の適用に際し、無機イオン及び有機物の組成、濃度には制約はない。

【0020】本発明方法を実施する水熱酸化システムは、無機イオンおよび有機物を含有する被処理液を水熱酸化する水熱酸化システムであって、被処理液に無機イオン分離処理を施して、無機イオンを被処理液から除去すると共に、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が低減された希釈被処理液を調製する無機イオン分離装置と、希釈被処理液に水熱酸化処理を施し、有機物を分解する水熱酸化装置とを有することを特徴としている。

【0021】有機物がハロゲン化有機物を含む場合は、無機イオン分離装置の上流に、被処理液にアルカリ溶液を注入して加熱処理することにより、ハロゲン化有機物からハロゲンを無機イオンとして単離させる脱ハロゲン化装置を設けてもよい。これにより、ハロゲン化有機物濃度の高い被処理液を処理することができる。

【0022】無機イオン分離装置として、被処理液中の無機物と有機物とを分離する膜分離装置を備える。膜分離装置には、例えば限外濾過膜、ルーズ逆浸透膜等を使った膜分離装置を使用できる。

【0023】または、無機イオン分離装置として電気透析装置を備え、電気透析法による処理を被処理液に施すことにより、無機イオンが移行して、無機イオンの濃度が元の被処理液より高くなった濃縮液を流出させる一方、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度を可及的に低減した希釈被処理液を調整する。電気透析装置は、運転圧力を下げて経済的な装置にするために、希釈被処理液を水熱酸化の反応圧力にまで昇圧する被処理液ポンプの上流に設ける。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に、水熱酸化工程として超臨界水酸化工程を用いた場合の実施形態例を挙げ、添付図面を参照して、本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。

超臨界水酸化方法の実施形態例1

本実施形態例は、第1の発明方法に係る被処理液の超臨界水酸化方法の実施形態の一例であって、図1は本実施形態例方法の手順を示すフローチャートである。まず、図1に示すように、ステップS₁で、被処理液に濾過処理を施して、被処理液中の固体物及び懸濁物を除去する。ステップS₂で、電気透析処理の効率を高めるために被処理液を所定温度、例えば40℃に加熱する。次に、ステップS₃で、電気透析処理を行い、有機物を含有している被処理液中の無機イオンを可及的に低減して、無機イオン濃度が極めて低く、超臨界水酸化工程で塩が析出しない濃度、例えばNaClイオンであれば、100mg/L以下の希釈被処理液を調製する。続いて、ステップS₄で、希釈被処理液に超臨界水酸化処理を施す。

【0025】超臨界水酸化方法の実施形態例2

本実施形態例は、第2の発明方法に係る被処理液の超臨界水酸化方法の実施形態の別の例であって、図2は本実施形態例方法の手順を示すフローチャートである。まず、図2に示すように、ステップS₁で、被処理液の濾過処理を施して、被処理液中の固形物及び懸濁物を除去する。ステップS₂で、被処理液にアルカリ溶液を注入して加熱処理することにより、ハロゲン化有機物からハロゲンを無機イオンとして単離させる脱ハロゲン化工程を実施する。次に、ステップS₃で、電気透析処理を行い、有機物を含有し、かつ無機イオン濃度が極めて低く、超臨界水酸化工程で塩が析出しない濃度、例えばNaClイオンであれば、100mg/L以下の希釈被処理液を調製する。続いて、ステップS₄で、希釈被処理液に超臨界水酸化処理を施す。

【0026】実施形態例1及び実施形態例2で、被処理液の有機物濃度が低いときには、希釈被処理液を濃縮する濃縮工程を電気透析工程と超臨界水酸化工程との間に設ける。これにより、有機物濃度が低い被処理液を超臨界水酸化するときでも、補助燃料を超臨界水酸化工程の反応器に注入することなく、超臨界水酸化処理することができる。

【0027】超臨界水酸化システムの実施形態例1

本実施形態例は、本発明にかかる超臨界水酸化システムの実施形態の一例であって、被処理液の前処理として電気透析法を使用した例である。図3は本実施形態例の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートであり、図4は電気透析装置の構成を示す模式図である。本実施形態例の超臨界水酸化システム40は、図3に示すように、前述の超臨界水酸化装置10と、超臨界水酸化装置10の被処理液ポンプ28の吸い込み側に設けられた電

気透析装置42と、精密濾過膜を備えて被処理液に膜分離を施し、固体物及び懸濁物（以下、SS（Suspended Solid））の濃度が低い被処理液を電気透析装置42に送液する精密濾過装置44とを有する。精密濾過装置44は、例えば被処理液のSS濃度を約50ppmから約2ppmまで低下させることができる装置である。

【0028】電気透析装置42は、図4に示すように、容器48の一方の端部に陽極56が、他方の端部に陰極58がそれぞれ設けられ、陽極側から陰極側に向かって、陰イオン交換膜50及び陽イオン交換膜52を交互に離隔対面して多数枚配置し、陰イオン交換膜50と陽イオン交換膜52とで容器48内を区画して、それぞれ、小室54を多数形成している。容器の一方の端部の陰イオン交換膜50と容器壁との小室54Aには陽極56が設けられ、容器の他方の端部の陽イオン交換膜52と容器壁との小室54Bには陰極58が設けてある。

【0029】陽極側に陰イオン交換膜50が、陰極側に陽イオン交換膜52がある小室54Cの入口には、希釈被処理液が供給され、更に塩濃度の低い希釈被処理液となって小室54Cの出口から希釈被処理液が流出する。希釈被処理液中の陽イオンは陰極に向かって移動し、陰イオンは陽極に向かって移動する。また、陽極側に陽イオン交換膜52が、陰極側に陰イオン交換膜50がある小室54Dの入口には、濃縮液が供給され、更に塩濃度の高い濃縮液となって小室54Dの出口から濃縮液が流出する。陽イオンは陽イオン交換膜52を透過するものの、陰イオン交換膜50を透過しない。一方、陰イオンは陰イオン交換膜50を透過するものの、陽イオン交換膜52を透過しない。これにより、小室54Cの希釈被処理液中の陰イオン及び陽イオンの濃度は低下し、小室54Dの濃縮液中の陰イオン及び陽イオンの濃度は高くなる。

【0030】小室54Cから流出した希釈被処理液は、希釈被処理液中間タンク60及び希釈被処理液ポンプ61を介して小室54Cの入口に循環される。小室54Dから流出した濃縮液は、濃縮液中間タンク62及び濃縮液ポンプ63を介して小室54Dの入口に循環される。希釈被処理液中間タンク60及び濃縮液中間タンク62から、一部、希釈被処理液及び濃縮液が抜き出され、濃縮液は別の処理装置に、希釈被処理液は被処理液ポンプ28によって超臨界水酸化装置10に送られる。なお、このようにして抜き出された液量に相当する液が希釈被処理液中間タンク60及び濃縮液中間タンク62に補給される。

【0031】本実施形態例では、電気透析装置として、例えば旭化成（株）製の電気透析装置のマイクロアライザーG5型を使用している。被処理液の処理量は、400kg/日であって、バッチ式又は連続式で脱塩される。上述の電気透析装置の能力は、被処理液の塩濃度が塩化ナトリウム2%のとき、脱塩率は99.5%で、電

電気透析装置42から流出した被処理液の塩化ナトリウム濃度は100ppmであり、電気透析処理に要する時間は3時間である。

【0032】電気透析装置42から流出した被処理液の温度が30℃付近まで低下している時は、必要に応じて超臨界水酸化装置10の予熱器（図示せず）により昇温するようにしても良い。本実施形態例の超臨界水酸化システム40では、超臨界水酸化装置10の反応器12として、内径が10mm、長さが3539mmのチューブ式反応器が用いられている。反応温度は600℃、反応

圧力は24MPa、反応時間は1分である。
【0033】塩が析出すると、予熱器及び反応器12内で塩が器壁に付着して被処理液の流路が縮小し、圧力損失が増大し、超臨界水酸化処理の更なる続行が難しくなる筈であるが、本実施形態例の超臨界水酸化システム40を使って、NaCl濃度が100mg/Lで、10質量%のTOC成分を有する被処理液を超臨界水酸化処理したところ、300時間の連続運転を行っても、圧力損失の著しい増大は生じなかった。10質量%のTOC成分を有し、無機物濃度が2%の被処理液を電気透析装置42で電気透析処理した後、超臨界水酸化処理を施すことにより、反応器12中の被処理液のTOCは、定量下限値以下となった。これにより、本実施形態例の超臨界水酸化システム40を適用することにより、超臨界水酸化処理が安定して行われていると評価できる。

【0034】実施形態例2

本実施形態例は、被処理液の前処理として電気透析法を使用した本発明にかかる超臨界水酸化システムの実施形態の別の例であって、図5は実施形態例2の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。本実施形態例の超臨界水酸化システム64は、図5に示すように、精密濾過装置44と電気透析装置42との間に被処理液を加熱する加熱手段66を有することを除いて、実施形態例1の超臨界水酸化システム40と同じ構成を備えている。

【0035】本実施形態例では、加熱手段66として、超臨界水酸化装置10の反応器12から流出した処理流体の一部を熱源とする熱交換器が設けてある。熱交換器66で被処理液を加熱し、冷却した処理流体は、超臨界水酸化装置10の冷却器16の下流の処理流体に合流する。熱交換器66により、被処理液は、約40℃まで昇温する。これにより、電気透析装置42での電気透析効率が向上し、電気透析に要する時間及び電気使用量は、実施形態例1に比べて、半減した。

【0036】実施形態例3

本実施形態例は、被処理液の前処理として電気透析法を使用した本発明にかかる超臨界水酸化システムの実施形態の更に別の例であって、図6は本実施形態例の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。本実施形態例の超臨界水酸化システム70は、精密濾過装置

44と電気透析装置42の間に、ハロゲン化有機物を脱ハロゲン化してハロゲンを無機イオンとして単離させる脱ハロゲン化装置71を備えていることを除いて実施形態例1の超臨界水酸化システム40と同じ構成を備えている。脱ハロゲン化装置71は、精密濾過装置44の後段に設けられ、精密濾過された被処理液を昇圧する高圧ポンプ72と、被処理液にアルカリを添加するアルカリ添加機構73と、被処理液にアルカリを反応させて脱ハロゲン化反応を進行させる高温高圧反応槽74と、脱ハロゲン化された被処理液を電気透析装置42の運転温度まで冷却する冷却器75と、電気透析装置42の運転圧力まで減圧する減圧弁76とを備えている。

【0037】実施形態例4

本実施形態例は、被処理液の前処理として電気透析法を使用した本発明にかかる超臨界水酸化システムの実施形態の更に別の例であって、図7は本実施形態例の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。本実施形態例の超臨界水酸化システム80は、TOC濃度が低い被処理液を超臨界水酸化する装置であって、このままでは、超臨界水酸化に際して補助燃料を必要とするので、電気透析装置42と超臨界水酸化装置10の被処理液ポンプ28との間に、被処理液の水分を蒸発させ、TOC成分を濃縮させる蒸発濃縮装置82を備えていることを除いて、実施形態例2の超臨界水酸化システム64と同じ構成を備えている。

【0038】蒸発濃縮装置82は、蒸発缶を備え、熱源として例えば反応器12から流出した処理流体を使用することにより、被処理液中の水分を蒸発させて、電気透析装置42で電気透析した被処理液の有機物濃度を元の5倍に濃縮することができる。本実施形態例では、TOC濃度が約1%程度と低い被処理液を電気透析装置42で電気透析した後、被処理液の有機物濃度を5倍に濃縮することにより、TOC濃度が約5%になるので、補助燃料無しで超臨界水酸化処理することができる。

【0039】本実施形態例では、脱塩した被処理液を一律に蒸発濃縮しているので、TOC濃度が約5%になると、被処理液の塩濃度も、蒸発濃縮しない被処理液に比べて、約5倍になる。従って被処理液を蒸発で濃縮する場合は、蒸発濃縮後の塩化ナトリウム濃度が100mg/Lとなるように、電気透析装置42の被処理液の無機イオン濃度を予め低減しておくことが好ましい。

【0040】実施形態例5

本実施形態例は、被処理液の前処理として電気透析法を使用した本発明にかかる超臨界水酸化システムの実施形態の更に別の例である。本実施形態例の超臨界水酸化システムは、有機物として有機塩素化合物を多く含む被処理液を処理する装置であって、電気透析装置の構成が異なることを除いて、実施形態例3の超臨界水酸化システム70と同じ構成を備えている。

【0041】本実施形態例では、実施形態例3の電気透

析装置42に代えて、イオン交換膜として混合膜（バイポーラ膜）を一部使った電気透析装置を用いることにより、濃縮液を更にアルカリ成分と酸成分とに分離し、アルカリ成分を超臨界水酸化装置10の急冷中和部15にアルカリ水溶液として注入する。分離した酸成分は、例えば電気透析装置の酸洗浄液に使用する。

【0042】電気透析装置は、実施形態例1の電気透析装置42の小室54D、つまり陽極側が陽イオン交換膜52で陰極側が陰イオン交換膜50で区画された小室54Dに更に隔壁としてバイポーラ膜が設けられている構成である。バイポーラ膜は、陽極側に陰イオン交換膜を、陰極側に陽イオン交換膜を有する混合膜であって、バイポーラ膜と陰イオン交換膜とを組み合わせることにより、或いはバイポーラ膜と陽イオン交換膜とを組み合わせることにより、塩を酸成分、及びアルカリ成分に分離することができる。バイポーラ膜を備えた電気透析装置は、例えばトクヤマ（株）から販売されている。

【0043】

【発明の効果】本発明方法によれば、水熱酸化処理の前処理として、予め、被処理液に脱塩処理或いは無機イオン分離処理を施し、被処理液中の無機イオンの濃度を可及的に低下させることにより、反応器内での塩の析出を防止して、長期間にわたり安定して、水熱酸化処理を施すことができるようにしている。本発明に係る超臨界水酸化システムは、本発明方法を好適に実施するシステムを実現している。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1の方法の手順を示すフローチャートである。

【図2】実施形態例2の方法の手順を示すフローチャートである。

【図3】実施形態例1の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。

【図4】電気透析装置の構成を示すフローシートである。

【図5】実施形態例2の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。

【図6】実施形態例3の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。

【図7】実施形態例4の超臨界水酸化システムの構成を示すフローシートである。

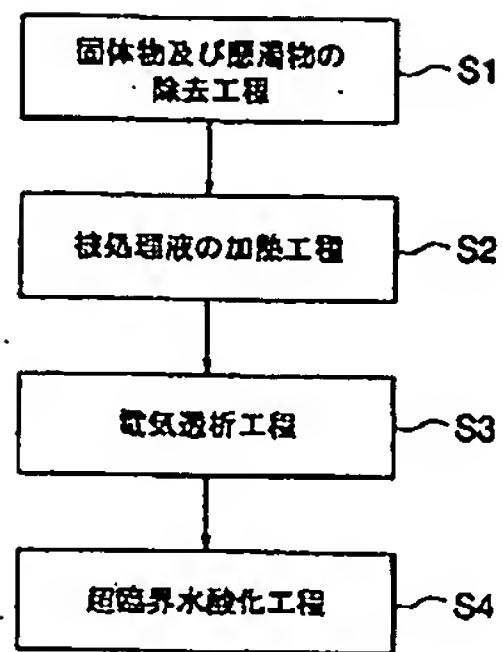
【図8】超臨界水酸化装置の構成を示すフローシートで

ある。

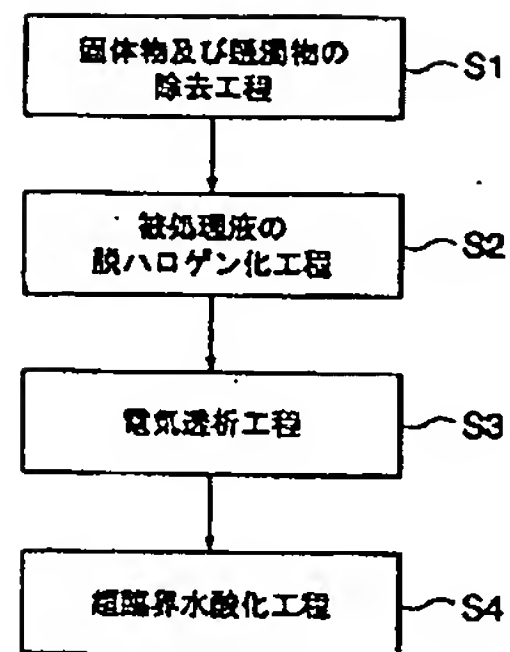
【符号の説明】

- 10 超臨界水酸化装置
- 12 反応器
- 13 処理流体系統（第1の処理流体系統）
- 14 処理流体管
- 15 中和急冷器
- 16 冷却器
- 18 圧力制御弁
- 20 気液分離器
- 22 ガス流出管
- 24 液流出管
- 26 背圧弁
- 28 被処理液ポンプ
- 30 空気圧縮機
- 32 被処理液管
- 34 空気送入管
- 40 実施形態例1の超臨界水酸化システム
- 42 電気透析装置
- 44 精密濾過装置
- 48 容器
- 50 陰イオン交換膜
- 52 陽イオン交換膜
- 54 小室
- 56 陽極
- 58 陰極
- 60 希釈被処理液中間タンク
- 61 希釈被処理液ポンプ
- 62 濃縮液中間タンク
- 63 濃縮液ポンプ
- 64 実施形態例2の超臨界水酸化システム
- 66 加熱手段
- 70 実施形態例3の超臨界水酸化システム
- 71 脱ハロゲン化装置
- 72 高圧ポンプ
- 73 アルカリ添加機構
- 74 高温高圧反応槽
- 75 冷却器
- 76 減圧弁
- 80 実施形態例4の超臨界水酸化システム
- 82 蒸発濃縮装置

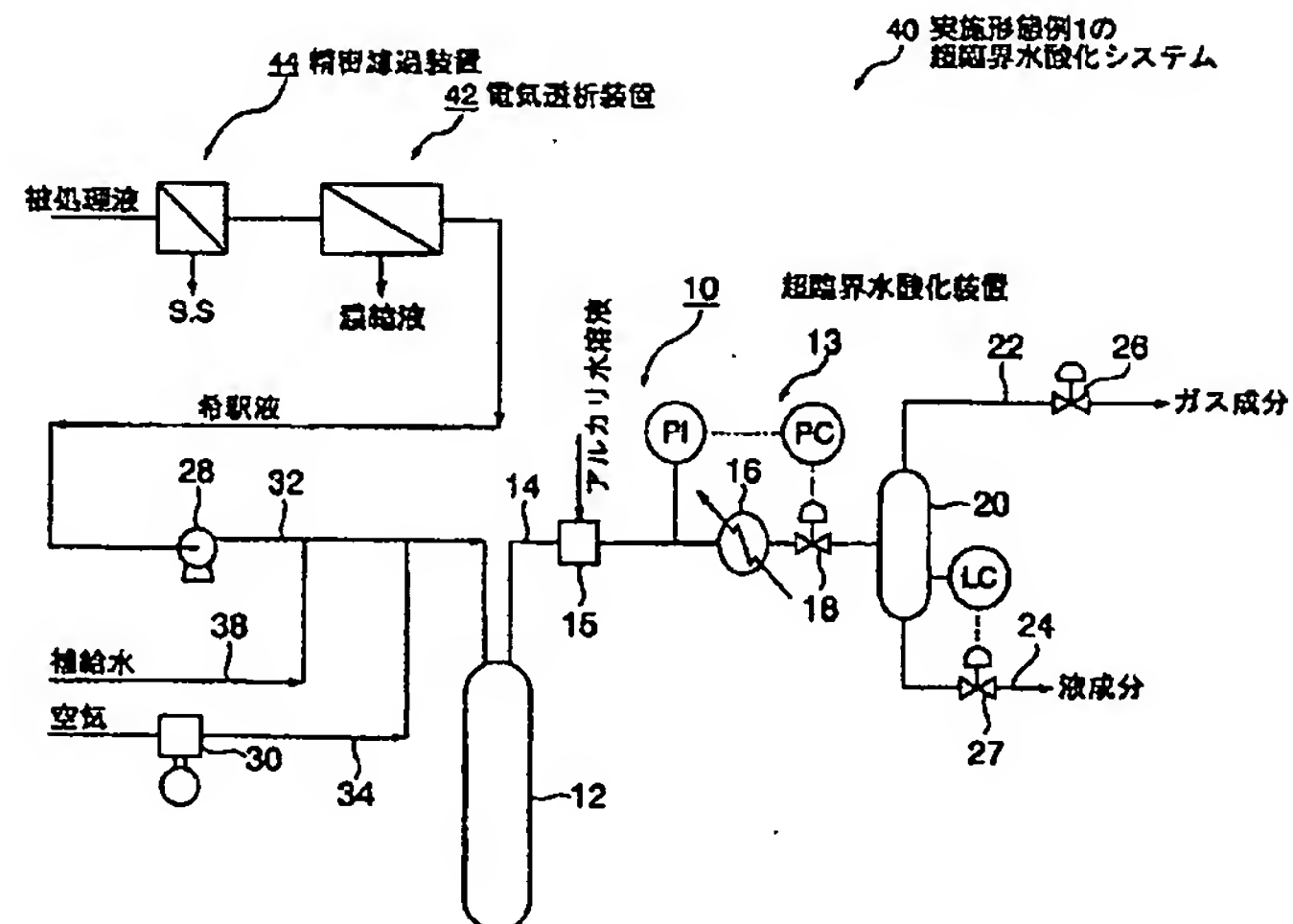
【図1】



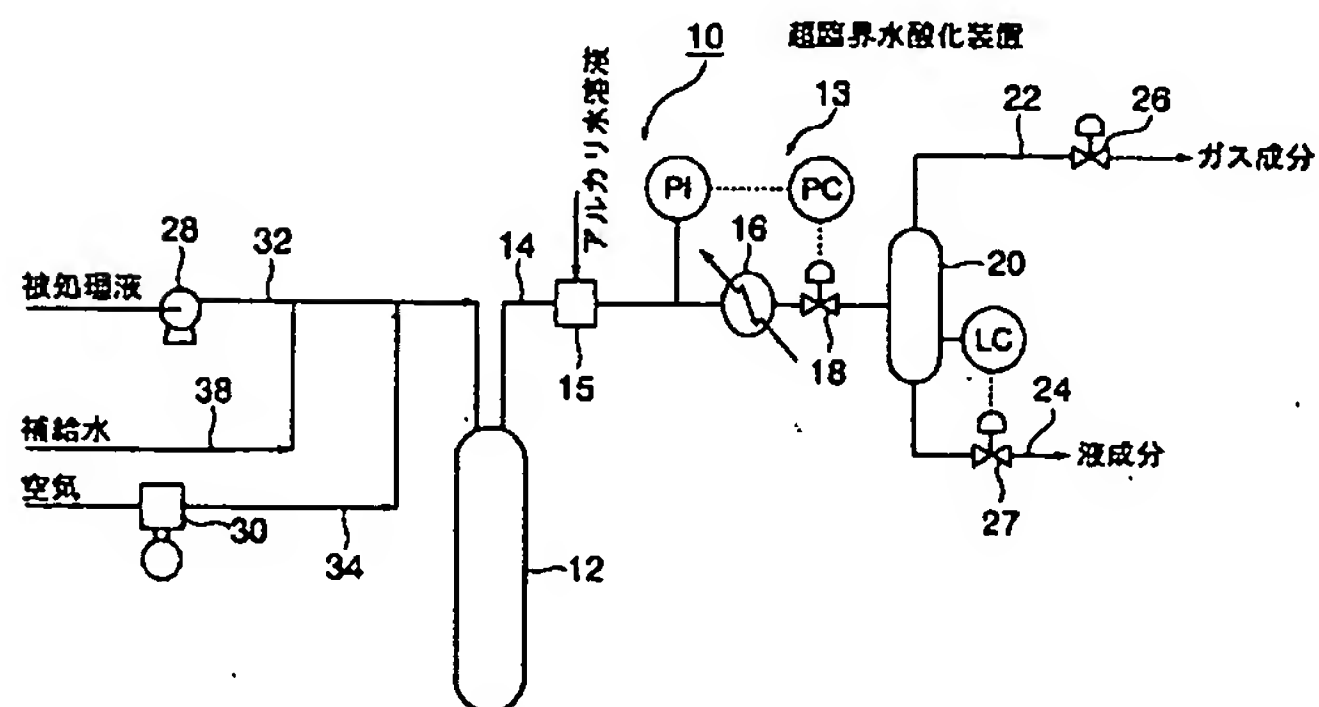
【図2】



【図3】

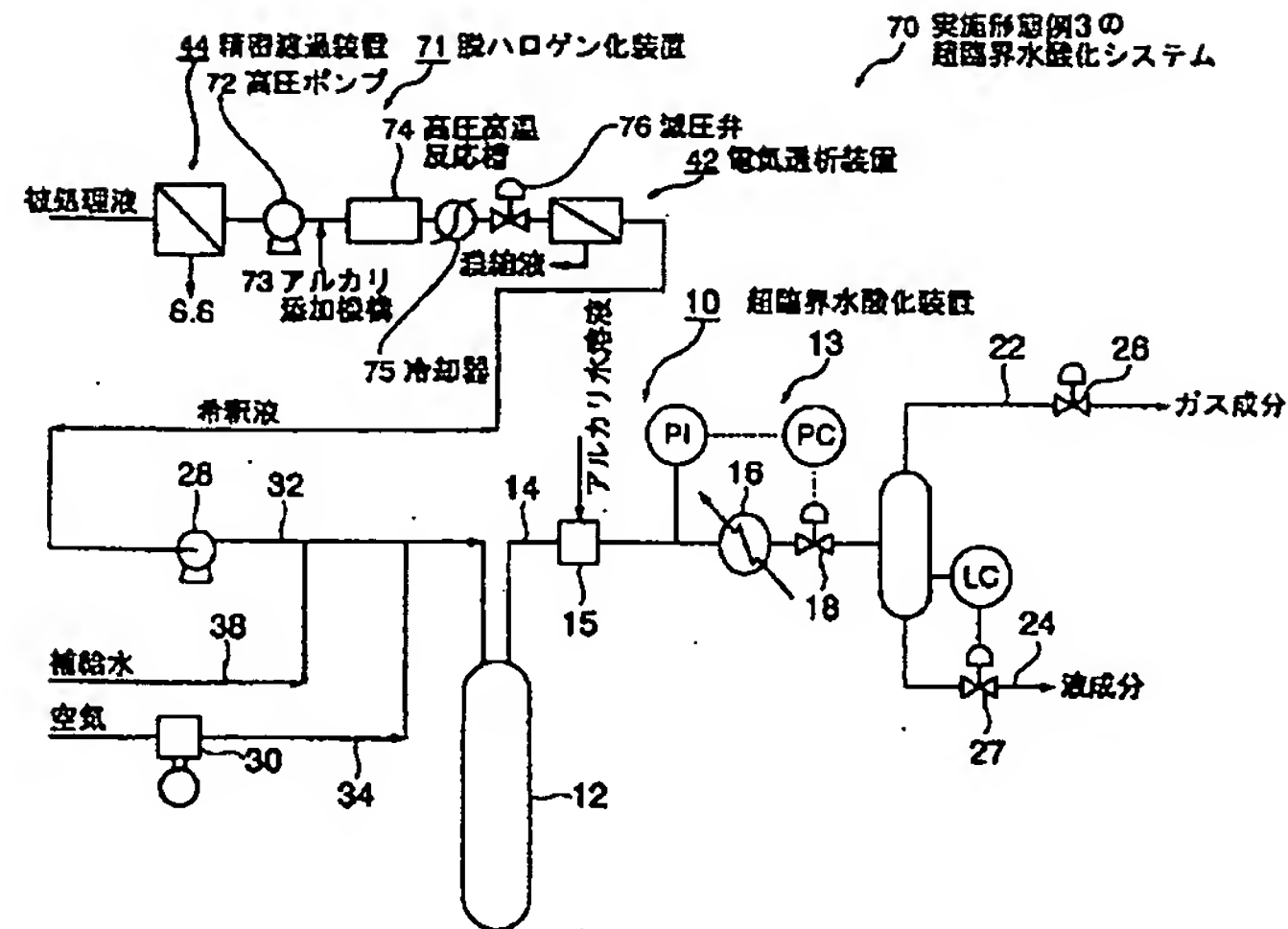


【図8】

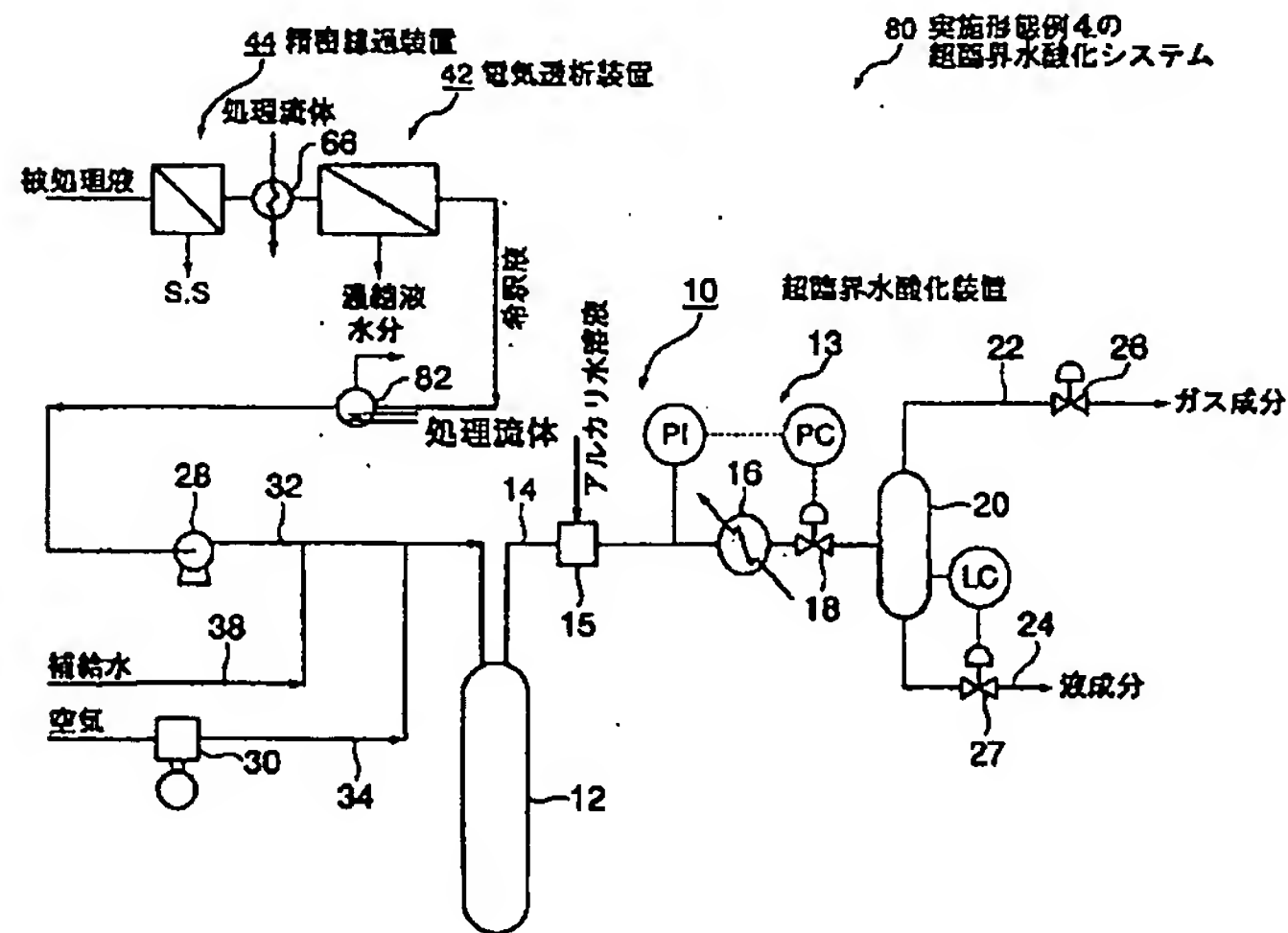


[illegible]

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 2 F 1/469

C 0 2 F 11/08

11/08

C 0 7 B 35/06

C 0 7 B 35/06

C 0 2 F 1/46

1 0 3

(11)

特開 2 0 0 3 - 1 7 5 3 9 2

(72)発明者 鈴木 明
東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
ノ株式会社内
(72)発明者 大江 太郎
東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
ノ株式会社内

F ターム (参考) 4D006 GA04 GA06 GA07 GA17 HA95
JA02Z KA01 KA12 KA72
KB14 KB30 KD17 MA13 MA14
MB02 MB07 PA01 PA02 PA05
PB08 PB25 PB26 PB27 PB70
4D050 AA12 AB07 AB19 AB31 BB01
BC01 BC02 BD02 BD06 BD08
CA09 CA10 CA13 CA15
4D059 AA18 BC01 BE00 BE42 BE46
BE53 DA01
4D061 DA08 DB14 DC19 EA09 FA01
FA09 FA11 FA16
4H006 AA05 AC13 BA69 BA91 BE10
BE11